

PROCESS FOR PREPARING ARTIFICIAL DIASPORITE AND GAMMA-ALUMINA

A process provided for producing quasi-thin empholite comprises contacting sodium meta-alminate or sodium aluminate solution with gas containing carbon dioxide, gelating in a continuous or batch fashion, aging the resulting aluminium hydroxide, separating out the solid product, and washing and drying, wherein the terminal pH value and the process pH value of the gelatification are controlled within a range of from 6 to 9.5; the reaction time for gelatification or the retention time is less than 40 min; the temperature of the gelatification reaction is 10-100°C. After gelatification, an alkaline material is rapidly added to make the pH value of the slurry reach to above 9.5 or to solid-liquid separate and wash the slurry quickly.

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C01F 7/02

C01F 7/14

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98120384.1

[43]公开日 2000 年 4 月 19 日

[11]公开号 CN 1250746A

[22]申请日 1998.10.13 [21]申请号 98120384.1
[71]申请人 中国石油化工集团公司
地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号
共同申请人 中国石油化工总公司石油化工科学研究院
[72]发明人 杨清河 李大东 石亚华
庄福成 刘 滨 康小洪

[74]专利代理机构 石油化工科学研究院专利事务所
代理人 王凤桐

权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 拟薄水铝石和 γ -氧化铝的制备方法

[57]摘要

一种拟薄水铝石的制备方法包括将偏铝酸钠或铝酸钠溶液和含二氧化碳的气体接触,以间歇或连续的方式成胶,老化得到的氢氧化铝,分离出固体产物,洗涤并干燥。其中所述成胶的终点 pH 值或过程 pH 值控制在 6~9.5 的范围内,成胶反应的时间或停留时间少于 40 分钟,成胶反应的温度 10~100℃,成胶反应结束后迅速加入碱性物质,使浆液的 pH 值上升至 9.5 以上或迅速进行固液分离并洗涤。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种拟薄水铝石的制备方法包括将偏铝酸钠或铝酸钠溶液和含二氧化碳的气体接触，以间歇或连续的方式成胶，老化得到的氢氧化铝，分离出固体产物，洗涤并干燥，其特征在于所述成胶的终点pH值或过程pH值控制在6~9.5的范围内，成胶反应的时间或停留时间少于40分钟，成胶反应的温度10~100℃，成胶反应结束后迅速加入碱性物质，使浆液的pH值上升至9.5以上或迅速进行固液分离并洗涤。

2. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于所述偏铝酸钠或铝酸钠溶液的浓度为5~120克氧化铝/升。

3. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于所述含二氧化碳的气氛中二氧化碳的含量大于20体%。

4. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于所述反应温度为10~80℃。

5. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于所述终点pH或过程pH值控制在6.5~9.3。

6. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于所述碱性物质的加入量使浆液的pH值上升到9.5~11.5。

7. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于所述成胶反应的时间或停留时间不超过25分钟。

8. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于所述碱性物质选自无机碱、有机碱和它们水溶液中的一种或几种。

9. 根据权利要求8所述的方法，其特征在于所述碱性物质选自碱金属的氢氧化物、偏铝酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐及碳酸铵、氨水、水溶性胺类、脲、吡啶及它们的水溶液中的一种或几种。

10. 一种 γ -氧化铝的制备方法包括将拟薄水铝石成型或不成型，然后焙烧，其特征在于所述拟薄水铝石是权利要求1方法制备的拟薄水铝石。

说明书

拟薄水铝石和 γ -氧化铝的制备方法

本发明是关于一种水合氧化铝和氧化铝的制备方法，更具体地说是关于从碱金属的偏铝酸盐或铝酸盐制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝的方法。

偏铝酸钠（或铝酸钠）-二氧化碳法是制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝的常用方法之一。由于该方法能结合铝厂工业实际情况，可以以铝土矿生产的偏铝酸钠溶液或铝酸钠溶液和二氧化碳废气为原料制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝，是一种廉价的方法，因而，该方法在工业上得到广泛应用。

现有技术中，偏铝酸钠溶液或铝酸钠溶液和二氧化碳的成胶反应（或称中和反应）可以间歇或连续地进行。在间歇式成胶反应中，是将 CO_2 气体通入到大量的偏铝酸钠溶液或铝酸钠溶液中，成胶反应的终点pH值均控制在9.5，最好10以上。在连续成胶反应中，偏铝酸钠溶液或铝酸钠溶液和二氧化碳各自以一定的速度接触，成胶反应的pH值（过程pH值）也控制在9.5，最好10以上。在这种高pH值下进行成胶反应，可以得到结晶度较高的拟薄水铝石，但由于其晶粒形状为实心球状，晶粒间堆积紧密，因此经焙烧后生成的 γ -氧化铝的孔容较小，一般小于0.5毫升/克。这极大地限制了其在馏分油加氢、特别是重油、渣油加氢催化剂中的应用。

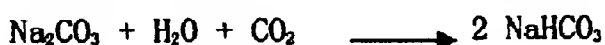
例如，US3,268,295公开了一种水合氧化铝的制备方法，该水合氧化铝含有每摩尔氧化铝1.4~1.6摩尔的结晶水，平均晶粒大小20~40埃。X光衍射谱图中 $2\theta = 28.1^\circ$ 峰的峰面积是一水软铝石相应峰面积的40~90%。该方法包括（a）将钠含量小于约200克 Na_2CO_3 /每升的铝酸钠与近似化学计量的二氧化碳反应，制备基本上不含结晶水合氧化铝的无定形氢氧化铝，反应的条件为反应温度25~60℃，反应时间2~20分钟，pH值10~11，基本上由中和反应而不是水解反应沉淀出氢氧化铝。（b）从母液中分离出沉淀，洗涤，并且将沉淀与水重新打浆使沉淀分散，使之处于无定形状态。（c）在100℃以下及pH值8~9下老化浆液中的沉淀5~90分钟，使无定形氢氧化铝转变成结晶形水合氧

化铝。

EP0, 147, 167A2公开了一种连续中和铝酸盐溶液生产氧化铝凝胶的方法，该方法包括 (a) 使具有一定总苛性度和一定氧化铝与苛性度比值的铝酸钠溶液流入一个反应器。(b) 将反应器中的溶液保持一定的温度。(c) 用一种中和试剂与该溶液接触，使pH值降低到预定值，所述中和试剂选自能溶于所述铝酸钠溶液的气体和可溶于所述铝酸钠溶液的液体。(d) 从反应器中连续移出生成的氧化铝凝胶，根据苛性度、氧化铝与苛性度的比值，反应温度，pH及停留时间，选择移出的速度使氧化铝凝胶形成特定形态。在该申请的第7页指出，根据所希望得到的产品不同，中和反应的pH值可以从8.5到12，例如，当pH为8.5~10.2时可以得到丝钠铝石 (dawsonite)。当pH约12时可以得到三水铝石 (gibbsite)。而当pH为10.4~10.7，将主要得到拟薄水铝石。

CN85, 100, 161A公开了一种利用氧化铝生产中的工业铝酸钠溶液，经碳酸化成胶生产拟薄水铝石的工艺方法。该方法包括在氧化铝浓度70~130克/升，温度70~100℃的工业铝酸钠溶液加入蒸馏水或去离子水稀释和冷却到氧化铝浓度20~60克/升，温度15~45℃，然后将稀释冷却后的溶液经过滤净化除去 $Al(OH)_3$ 残渣，再通入浓度为30~45%的二氧化碳气体进行快速碳酸化成胶，碳酸化成胶分为间断和连续两种方式，在采用间断碳酸化成胶时，通 CO_2 气体速度2~8克 CO_2 /克 Al_2O_3 ·小时，时间10~30分钟。采用连续碳酸化成胶时，通 CO_2 气体速度1~6克 CO_2 /克 Al_2O_3 ·小时，碳酸化过程为30~90分钟。成胶以后的浆液接着加热至70~100℃，恒温老化1~6小时或先直接进行液固分离后在洗涤过程中加以老化，分离得到的固体用温度70~100℃的蒸馏水或去离子水洗涤1~4次，洗涤液部分返回作稀释工业铝酸钠溶液用，分离母液和剩余洗涤液送回氧化铝生产流程，最后将洗涤好的湿物料按常规烘干和粉碎方式处理，得到粉状拟薄水铝石。根据该申请所述成胶条件，其终点pH值或过程pH值也控制在10.5~12.0之间。

在用偏铝酸钠（或铝酸钠）-二氧化碳法生产拟薄水铝石时，现有技术中之所以把终点或过程pH值控制在10~12是因为在成胶过程中，当终点或过程pH值小于10，特别是小于9.5时，成胶过程生成的氢氧化铝和碳酸氢钠发生作用生成丝钠铝石（ $\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ），以偏铝酸钠-二氧化碳法生产拟薄水铝石为例，成胶过程中存在如下反应：



因丝钠铝石不溶于水，在洗涤过程中不能被除去，因而在得到的产品中钠含量太高，这严重地影响了产品的性质。

本发明的目的是提供一种新的采用偏铝酸钠或铝酸钠-二氧化碳法制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝的方法，该方法制备的拟薄水铝石呈纤维状，并且有高的结晶度。本发明的另一目的是提供与上述拟薄水铝石相对应的 γ -氧化铝的制备方法，该 γ -氧化铝的孔容介于0.5~2.0毫升/克之间。

本发明的发明人发现，在偏铝酸钠或铝酸钠和二氧化碳进行成胶反应的过程中，当终点或过程的pH值小于9.5时，虽可伴随碳酸钠与氢氧化铝作用生成丝钠铝石的反应，但该反应需要有足够的时间才能完成，这个时间一般需要40分钟或更长一点的时间，当成胶的pH值低于9.5时，只要保证低pH值的时间不超过40分钟，即可得到基本上无丝钠铝石的拟薄水铝石。然而众所周知，生成的氢氧化铝需进行老化，老化的时间一般大于0.5小时，加上成胶的时间，一般肯定会超过40分钟。根据上述情况，本发明的发明人巧妙地发明出如下所述的拟薄水铝石和 γ -氧化铝的制备方法。

本发明提供的拟薄水铝石和 γ -氧化铝的制备方法包括将偏铝酸钠或铝酸钠溶液和含二氧化碳的气体接触，以间歇或连续的方式成胶，老化得到的氢氧化铝，分离出固体产物，洗涤并干燥。其中所述成胶的终点pH值或过程pH值控

制在6~9.5的范围内，成胶反应的时间或停留时间少于40分钟，成胶反应的温度10~100℃，成胶反应结束后迅速加入碱性物质，使浆液的pH值上升至9.5以上或迅速进行固液分离并洗涤。

按照本发明提供的方法，所述偏铝酸钠或铝酸钠溶液的浓度可以是任意的、可能存在的浓度，为保证高效率地制备拟薄水铝石，偏铝酸钠或铝酸钠溶液的浓度优选5~120克氧化铝/升。

按照本发明提供的方法，所述含二氧化碳的气氛中二氧化碳的含量可以在很大范围内变动，一般二氧化碳含量大于5体%，优选大于20体%。

按照本发明提供的方法，所述成胶反应可以是间歇式的，采用这种方式时，首先将偏铝酸钠或铝酸钠溶液置于一成胶罐中，从罐的底部通入含二氧化碳的气体，反应温度控制在10~100℃，优选10~80℃，终点pH值控制在6.0~9.5，优选6.5~9.3。通过调节偏铝酸钠或铝酸钠溶液的浓度、用量及含二氧化碳气氛的浓度及流量，使成胶反应的时间不超过40分钟，优选不超过25分钟。成胶反应结束后，迅速加入碱性物质，使浆液的pH值迅速上升到9.5以上，优选9.5~11.5之间，或迅速进行固液分离并洗涤。然后在常规条件下老化、过滤、洗涤并干燥，得到拟薄水铝石。

按照本发明提供的方法，所述成胶反应也可以是连续的。当采用这种成胶方式时，首先在一成胶罐中预先加入一定量的去离子水或不加去离子水，同时从罐的底部通入含二氧化碳的气体和从罐的顶部通入偏铝酸钠或铝酸钠溶液，控制成胶温度10~100℃，优选10~80℃，控制偏铝酸钠或铝酸钠溶液的浓度和速度及含二氧化碳气体的浓度和流速使成胶过程pH值在6~9.5，优选6.5~9.3之间，并且使停留时间不超过40分钟，优选不超过25分钟。成胶过程生成的浆液连续或间断地收集到一个老化罐中，连续或间断地加入碱性物质使浆液pH值上升至9.5以上，优选9.5~11.5之间，收集一段时间后，将成胶反应生成的浆液切换到另一个老化罐，并对第一个老化罐内pH值大于9.5的浆液进行老化，过滤、洗涤并干燥，得到拟薄水铝石。

所述碱性物质选自多种无机碱、有机碱和它们水溶液中的一种或几种。其中所述无机碱优选碱金属的氢氧化物、偏铝酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐、碳酸铵、氨水及它们的水溶液中的一种或几种。所述有机碱优选水溶性胺类、脲、吡啶及它们的水溶液中的一种或几种，优选溶于水的脂肪族胺类、烃基氢氧化铵、尿素、吡啶及它们的水溶液中的一种或几种，特别是甲胺、乙胺、丙胺、丙二胺、丁胺的各种异构体、戊胺的各种异构体、四乙基氢氧化铵、尿素、吡啶及它们的水溶液中的一种或几种。

所述固液分离的方法可以采用过滤的方法或离心分离的方法。固液分离分离以后的洗涤是为了去除其中能生成丝钠铝石的反应物碳酸氢钠，一般用不小于10倍的去离子水洗涤至少一次。

所述老化按常规的条件老化，一般来说老化温度5~100℃，优选30~100℃，更为优选50~100℃，老化时间大于0.5小时，优选1~8小时。采用加入碱性物质调节pH值的方法时，老化的介质可以是母液或去离子水。采用迅速进行固液分离的方法时，老化的介质一般是去离子水。

所述老化后的洗涤按常规方法进行，洗涤的目的是去除其中的杂质离子，使其中碱金属氧化物的含量小于0.15重%。

所述干燥条件为常规的干燥条件，干燥的温度可以是室温至拟薄水铝石转晶温度以下，优选100~200℃。

本发明提供的 γ -氧化铝的制备方法包括将拟薄水铝石焙烧，其中，所述拟薄铝石指按本发明所述方法制备的拟薄水铝石。

按照本发明提供的 γ -氧化铝的制备方法，在所述焙烧之前，拟薄水铝石可以先成型或不成型。所述成型按常规方法进行，如可以将拟薄水铝石与适量水混合，挤出成型，或者将拟薄水铝石与适量助挤剂和/或胶粘剂及适量水混合，然后挤出成型。所述助挤剂、胶溶剂可以是本领域常用的种类及用量。

所述焙烧条件为常规的焙烧条件，如焙烧温度500~900℃，优选550~850℃，焙烧时间2~8小时，优选3~6小时。

本发明提供的方法克服了现有技术偏铝酸钠或铝酸钠-二氧化碳法制备的 γ -氧化铝孔容较小的缺点，可制备出孔容0.5~2.0毫升/摩尔的 γ -氧化铝和具有较高结晶度的拟薄铝石。

本发明提供的方法制备的拟薄铝石可以用作各种吸附剂和各种催化剂载体、基质和/或粘结剂的前身物。如作为一种氧化铝的前身物，它可以和沸石、粘土、无定形硅铝等组分组合，按催化裂化催化剂常规的制备方法制备成催化裂化催化剂。也可以和沸石和/或加氢金属组合制成加氢处理或加氢裂化催化剂。它还可以做为重整、异构化、歧化、烷基化等催化剂的活性组分或载体的前身物。

本发明提供的方法制备的 γ -氧化铝可以直接作为各种吸附剂和各种催化剂，如加氢处理、加氢裂化、催化裂化、重整、异构化、烷基化、歧化等催化剂的载体或基质。

本发明提供的方法制备的 γ -氧化铝特别适合用作重油（包括渣油）及各种馏分油加氢处理或加氢裂化催化剂的载体。

图1是本发明提供的方法制备的拟薄水铝石的透射电镜照片；

图2是现有技术制备的拟薄水铝石的透射电镜照片。

下面的实施例将对本发明做进一步说明。

实例1

按本发明提供的方法制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝。

取1.5升浓度为10克 Al_2O_3 /升的偏铝酸钠溶液，置于一个2升的成胶罐中，初始温度15℃，从成胶罐的底部通入二氧化碳含量30体%的二氧化碳和空气的混合气，混合气的流量为1.8米³/小时，反应3分钟，pH值降到6.5，此时反应温度为22℃，停止成胶反应，迅速加入浓度为10克 Al_2O_3 /升的碱性物质偏铝酸钠溶液，使浆液pH值在4分钟内升至9.8。升温至32℃，恒温老化4小时。过滤，用20倍90℃去离子水洗涤2次，120℃烘干，得拟薄水铝石 N_1 ，取部分得到

的拟薄水铝石于550℃焙烧5小时，得 γ -氧化铝 A_1 。表1给出了 N_1 和 A_1 的物化性质。图1给出了拟薄水铝石 N_1 放大5万倍的透射电镜照片。从其透射电镜照片看本发明提供的方法制备的拟薄水铝石呈纤维状。

其中，拟薄水铝石含量和三水氧化铝含量采用热重（TGA）法测定（参见刘希尧等编《工业催化剂分析测试表征》，烃工业出版社，292，1990）。氧化钠含量采用等离子发射光谱（IPC）法，在美国BAIRD公司制造的DS-4型真空电感耦合等离子体光谱计上测定。结晶度采用X光衍射法（XRD）测定，所述拟薄水铝石的结晶度为相对结晶度，以牌号为SB的德国Condea公司生产的氢氧化铝为标样，SB结晶度为100%。 γ -氧化铝结晶度也为相对结晶度，以SB经550℃焙烧4小时后得到的氧化铝为标样，SB焙烧后形成的氧化铝的结晶度为100%。比表面、孔容采用低温氮吸附BET法测定。透射电镜照片在日本电子公司JEM-2000FX II型透射电镜上测得。

实例2

按本发明提供的方法制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝。

按实例1的方法制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝，不同的是用碱性物质氢氧化钠代替碱性物质偏铝酸钠溶液，使浆液pH值在1分钟之内上升至9.8，得拟薄水铝石 N_2 和 γ -氧化铝 A_2 。表1给出了 N_2 和 A_2 的物化性质。

实例3

按本发明提供的方法制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝。

按实例1的方法制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝，不同的是用碱性物质氢氧化钾代替碱性物质偏铝酸钠，使浆液pH值在3分钟上升至9.8，得拟薄水铝石 N_3 和 γ -氧化铝 A_3 。表1给出了 N_3 和 A_3 的物化性质。

实例4

按本发明提供的方法制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝。

按实例1的方法制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝，不同的是用浓度2重%的氨水代替碱性物质偏铝酸钠溶液，使浆液浓度在7分钟内上升至9.8，得拟薄水铝石 N_4 和 γ -氧化铝 A_4 。表1给出了 N_4 和 A_4 的物化性质。

实例5

按本发明提供的方法制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝。

按实例1的方法制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝，不同的是用碱性物质碳酸铵代替碱性物质偏铝酸钠溶液，在9分钟之内使浆液的pH值上升到9.5，得拟薄水铝石 N_5 和 γ -氧化铝 A_5 。表1给出了 N_5 和 A_5 的物化性质。

表1

实例编号		1	2	3	4	5
拟薄水铝石	拟薄水铝石编号	N_1	N_2	N_3	N_4	N_5
	拟薄水铝含量，重%	79	81	83	80	77
	三水氧化铝含量，重%	0	0	0	0	0
	相对结晶度，%	85	87	89	87	83
	碱金属氧化物含量，重%	0.08	0.11	0.13	0.05	0.04
γ -氧化铝	γ -氧化铝	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
	孔容，毫升/克	0.55	0.56	0.58	0.67	0.73
	比表面，米 ² /克	281	274	269	256	258
	相对结晶度，%	86	86	87	86	81

实例6

按本发明提供的方法制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝。

将1.5升浓度为60克 Al_2O_3 /升的偏铝酸钠溶液置于一个2升的成胶罐中，初始温度 60°C ，从罐底部通入二氧化碳含量为90体%的二氧化碳和空气的混合气，混合气的流量为 $1.5\text{米}^3/\text{小时}$ ，反应15分钟，pH值降到8.8，此时反应温度为 73°C ，停止成胶反应，迅速加入碳酸钠，使浆液pH值在9分钟内升至11.0。将温度升至 90°C ，老化45分钟，过滤，用20倍 90°C 去离子水洗涤四次， 110°C 烘干，得拟薄水铝石 N_6 ，取部分得到拟薄水铝石于 850°C 焙烧2小时，得 γ -氧化铝 A_6 。表2给出了 N_6 和 A_6 的物化性质。

实例7

按本发明提供的方法制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝。

按实例6的方法制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝，不同的是偏铝酸钠溶液的浓度为80克 Al_2O_3 /升，反应20分钟后pH值降至9.3时即停止成胶反应，得拟薄水铝石 N_7 和 γ -氧化铝 A_7 。表2给出了 N_7 和 A_7 的物化性质。

实例8

按本发明提供的方法制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝。

按实例6的方法制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝，不同的是偏铝酸钠溶液的浓度为40克 Al_2O_3 /升，反应初始温度 30°C ，反应20分钟后pH值降至7.8，此时的反应温度为 45°C 。碳酸钠的加入量使浆液pH值在7分钟内升至10.20。老化温度 80°C ，老化时间2小时，得拟薄水铝石 N_8 和 γ -氧化铝 A_8 。表2给出了 N_8 和 A_8 的物化性质。

实例9

按本发明提供的方法制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝。

按实例6的方法制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝，不同的是老化温度为33℃，洗涤用去离子水温度为33℃，得拟薄水铝石 N_6 和 γ -氧化铝 A_9 。表2给出了 N_6 和 A_9 的物化性质。

表2

实例编号		6	7	8	9
拟薄水铝石	拟薄水铝石编号	N_6	N_7	N_8	N_9
	拟薄水铝含量，重%	96	97	92	81
	三水氧化铝含量，重%	0	0	0	0
	相对结晶度，%	105	107	98	88
	氧化钠含量，重%	0.03	0.04	0.09	0.12
γ -氧化铝	γ -氧化铝	A_6	A_7	A_8	A_9
	孔容，毫升/克	0.83	0.71	1.35	1.09
	比表面，米 ² /克	229	247	188	203
	相对结晶度，%	102	104	96	86

实例10

按本发明提供的方法制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝。

在一个400毫升成胶罐中预先加入150毫升去离子水，初始去离子水温度30℃，在罐的底部通入二氧化碳含量35体%的二氧化碳和空气的混合气，混合气流量为0.7米³/小时，从罐的上方通入浓度为100克 Al_2O_3 /升的偏铝酸钠溶液，使偏铝酸钠溶液与混合气逆流接触，偏铝酸钠溶液的流量为10毫升/分钟，成胶过程pH值为 8.2 ± 0.2 ，反应温度维持在 40 ± 2 ℃，15分钟后开启成胶罐底部的阀门，使生成的浆液流入一个预先盛有200毫升温度为35℃的去离子水的老化罐内，流出的速度使成胶罐内的液面既不上升也不下降。并且以2毫升/分钟的速度加入浓度为50克 Al_2O_3 /升的碱性物质偏铝酸钠溶液，调整老化罐内浆液

的pH值保持在 10.0 ± 0.1 ，温度维持在 $40 \pm 2^\circ\text{C}$ 。收集30分钟后，将成胶生成的浆液切换到另一个同样的老化罐中，同时将碱性物质偏铝酸钠溶液切换到该老化罐中。将第一个老化罐中的浆液在 $40 \pm 2^\circ\text{C}$ 的温度下老化4小时，过滤，用20倍 90°C 的去离子水洗涤2次， 120°C 烘干得拟薄水铝石 N_{10} 。取部分得到的拟薄水铝石 N_{10} 在 650°C 焙烧3小时，得拟薄水铝石 N_{10} 和 γ -氧化铝 A_{10} 。表3给出了 N_{10} 和 A_{10} 的物化性质。

实例11

按本发明提供的方法制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝。

按实例10的方法制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝，不同的是控制成胶反应的温度为 $65 \pm 2^\circ\text{C}$ ，收集成胶反应生成的浆液时老化罐内的温度为 $65 \pm 2^\circ\text{C}$ ，老化温度 $75 \pm 2^\circ\text{C}$ ，得拟薄水铝石 N_{11} 和 γ -氧化铝 A_{11} 。表3给出了 N_{11} 和 A_{11} 的物化性质。

实例12

按本发明提供的方法制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝。

按实例10的方法制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝，不同的是将碱性物质偏铝酸钠溶液换成碱性物质碳酸钠溶液，碳酸钠溶液浓度为50克/升，加入速度为8毫升/分钟，得拟薄水铝石 N_{12} 和 γ -氧化铝 A_{12} 。表3给出了 N_{12} 和 A_{12} 的物化性质。

实例13

按本发明提供的方法制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝。

按实例10的方法制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝，不同的是将碱性物质偏铝酸钠溶液换成碱性物质氨水，氨水浓度为5重%，加入速度为1.2毫升/分钟，得拟薄水铝石 N_{13} 和 γ -氧化铝 A_{13} 。表3给出了 N_{13} 和 A_{13} 的物化性质。

实例14

按本发明提供的方法制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝。

按实例10的方法制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝，不同的是成胶反应用偏铝酸钠溶液的浓度为50克 Al_2O_3 /升，流量为24毫升/分钟，混合气中二氧化碳浓度为75体%，流量为0.33米³/小时，得拟薄水铝石 N_{14} 和 γ -氧化铝 A_{14} 。表3给出了 N_{14} 和 A_{14} 的物化性质。

实例15

按本发明提供的方法制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝。

按实例10的方法制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝，不同的是混合气的流量为0.85米³/小时，过程pH值为 7.0 ± 0.2 ，作为碱性物质的偏铝酸钠溶液的流量为2.4毫升/分钟，得拟薄水铝石 N_{15} 和 γ -氧化铝 A_{15} 。表3给出了 N_{15} 和 A_{15} 的物化性质。

实例16

按本发明提供的方法制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝。

按实例1的方法制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝，不同的是成胶反应结束后不加碱性物质，而是迅速过滤，滤饼用20倍90℃的去离子水洗涤两次，将洗涤后的饼与10倍的去离子水混合，在90℃老化4小时，过滤。其他条件同实例1，得拟薄水铝石 N_{16} 和 γ -氧化铝 A_{16} 。表3给出了 N_{16} 和 A_{16} 的物化性质。

表3

实例编号		10	11	12	13	14	15	16
拟薄水铝石	拟薄水铝石编号	N ₁₀	N ₁₁	N ₁₂	N ₁₃	N ₁₄	N ₁₅	N ₁₆
	拟薄水铝含量, 重%	81	90	83	84	80	78	80
	三水氧化铝含量, 重%	0	0	0	0	0	0	0
	相对结晶度, %	88	98	91	93	87	86	88
	氧化钠含量, 重%	0.11	0.05	0.12	0.08	0.10	0	0
γ -氧化铝	γ -氧化铝	A ₁₀	A ₁₁	A ₁₂	A ₁₃	A ₁₄	A ₁₅	A ₁₆
	孔容, 毫升/克	0.69	0.73	1.04	0.95	0.71	0.88	1.55
	比表面, 米 ² /克	258	248	195	205	238	237	323
	相对结晶度, %	87	95	89	90	85	84	85

对比例1

参比拟薄水铝石和 γ -氧化铝的制备。

将1.5升浓度为60克Al₂O₃/升的偏铝酸钠溶液置于2升成胶罐中, 从罐底部通入二氧化碳含量35体%的二氧化碳与空气的混合气, 混合气的流量为0.9米³/小时, 反应初始温度30℃, 反应20分钟后pH降至10.50, 此时反应温度为41℃, 停止成胶反应, 将温度升至95℃, 老化4小时, 过滤, 用20倍90℃的去离子洗涤4次, 120℃烘干, 得参比拟薄水铝石NB₁, 600℃焙烧4小时得参比 γ -氧化铝AB₁。表4给出了NB₁和AB₁的物化性质。图2给出了拟薄水铝石NB₁放大5万倍的电镜照片。

对比例2

将对比例1的成胶反应终点pH值降至8.5, 反应时间为55分钟, 其它条件不变, 干燥后的产物NB₂经X光分析为丝钠铝石 (NaAl(OH)₂CO₃), 焙烧后得到的氧化铝AB₂的物化性质列于表4中。

对比例3

实例10中不加入碱性物质偏铝酸钠调整浆液的pH值，其它条件不变，干燥后的产物经X光衍射分析为丝钠铝石，焙烧后得到的氧化铝AB₃的物化性质列于表4中。

对比例4

按实例10的方法制备拟薄水铝石和 γ -氧化铝，不同的是混合气的流量为0.45米³/小时，过程pH值控制在10.5±0.1，不加入碱性物质偏铝酸钠溶液，得拟薄水铝石的NB₄和 γ -氧化铝NB₅。NB₄和NB₅的物化性质列于表4中。

表4

实例编号		对比例1	对比例2	对比例3	对比例4
干燥后产物	干燥后产物编号	NB ₁	NB ₂	NB ₃	NB ₄
	拟薄水铝含量，重%	96	—	—	83
	三水氧化铝含量，重%	0	—	—	0
	相对结晶度，%	101	—	—	89
	氧化钠含量，重%	0.15	—	—	0.17
焙烧后产物	焙烧后产物编号	AB ₁	AB ₂	AB ₃	AB ₄
	孔容，毫升/克	0.45	0.07	0.11	0.43
	比表面，米 ² /克	275	28	41	281

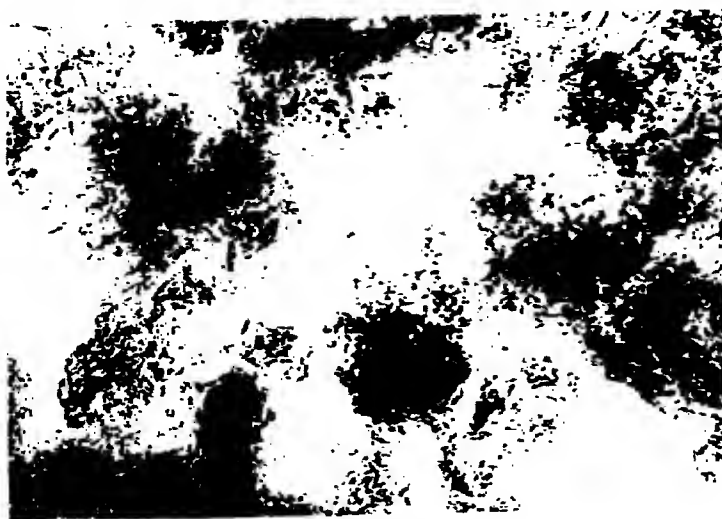


图 1



图 2